高分子微粒子の粒子量および分子量測定技術の修得

第二技術室　藤田　和美、佐藤　秀左エ門
第三技術室　橋谷　茂雄

1．はじめに

高分子微粒子の分子量測定にはG.P.C.により測定されているが、これらの測定は標準ポリスチレンの分子量に換算した分子量である。　昨年の専門研修では電子顕微鏡写真法、動的光散乱法(DLS法)、静的光散乱法(SLS法)を利用し、測定法の違いについて平均粒子径測定の研修を行った。SLS法は高分子ポリマーの重量平均分子量を求める方法として一般的であるがSLS法を用いた測定法は測定光の波長が基準値となり得るという特徴があるので平均粒子径測定に利用した。

今回の専門研修では大塚電子 DLS7000 の光散乱装置に含まれている静的光散乱解析ソフト(SLS法)を用いて、高分子微粒子の重量平均分子量（粒子量）の絶対値を求める方法、及び装置の操作法と分子量の測定方法について測定技術の修得を行った。

2．解析原理

レーリー(Rayleigh)散乱光の測定では次式によって定義されるレーリー比 $R(\theta)$ をデータの解析に使用する。

$$R(\theta) = I\theta \cdot r^2/(I_0 V\theta) \qquad (1)$$

ここで、I_0：入射光強度、$I\theta$：受光面における散乱光強度、$V\theta$：散乱体積、r：$V\theta$の中心から受光面までの距離である。
(1)式の各値は図1に示す。

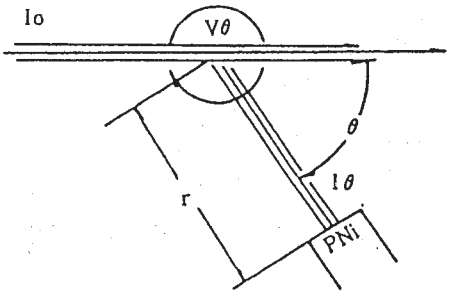

図1　　散乱光の測定

幾何学的には、

$$V\theta = V_{90}/\ \mathrm{Sin}\,\theta \qquad (2)$$

の関係が成り立つ。
また、溶液の屈折率 n_0 による散乱体積補正を行なうと(1)式は以下のように表される。

$$R(\theta) = I\theta \cdot r^2/(I_0 V\theta)(\ n_0/n_x)^2 = r^2/\ V_{90}\ \ (n_0/n_x)^2 I\theta/\ I_0 \mathrm{Sin}\,\theta \qquad (3)$$

ここで　n_x:シリコンオイルの屈折率

測定装置ではA：散乱強度で、B：レーザー光強度としている。

Aは光電子増倍管により測定された強度であり、Bはフォトダイオードで測定された強度である。

レーザー光強度の補償のためにAをBで割った値を散乱強度と定義すると(4)式のように表される。

$$I\theta = f \cdot (A/B)\ \theta \qquad (4)$$

f：光電子増倍管とフォトダイオードとの感度比等(変換定数)

(4)式を(3)式に代入すると

$$R(\theta) = r^2 / V_{90}\ \ (n_0/n_x)^2\ (A/B)\ \theta / I_0 \sin\theta \qquad (5)$$

r、V_{90}、I_0、n_xおよびfは装置によって決まる装置定数である。これらをϕとするとR(θ)は以下のような次式となる。

$$R(\theta) = \phi n_0^2\ (A/B)\sin\theta \qquad (6)$$

ここでA：散乱強度でB：レーザー光強度である。

ϕを決定するには報告されているトルエンのR(90)（90°における測定値）を利用する。

文献値　　$R(tol/90) = 13.59\times10^{-6}cm^{-1}$

トルエンの90°における測定値を(A/B)(tol/90)とすると

$$\phi = R(tol/90)/(\ (A/B)(tol/90)\ \sin\theta \cdot n_s^2) = 13.59\times10^{-6}/(\ (A/B)(tol/90)\ n_s^2) \qquad (7)$$

ここでn_s：トルエンの屈折率であり、ϕが決定できる。

このϕを(6)式に代入して各サンプルにおけるレーリー比R(θ)が計算される。

希薄溶液でのR(θ)は散乱ベクトルの大きさUと濃度Cに関する二重の級数で表される。

$$KC/R(\theta) = 1/Mw\ (1+1/3\langle S^2\rangle U^2+\cdots)+2A_2C+\cdots \qquad (8)$$

Mwは重量平均分子量、A_2は第2ビリアル係数、$\langle S^2\rangle$は自乗平均慣性半径でCは溶液の濃度である。

Kは光学定数である。

$$K = 4\pi^2 n_0^2/(N_A\lambda_0)(dn/dc)^2 \qquad (9)$$

N_Aはアボカドロ数、λ_0は入射光波長、n_0は溶液の屈折率でdn/dcは濃度に対する屈折率増加分である。

また、散乱ベクトルの大きさUは以下のように表される。

$$U = 4\pi / \lambda \mathrm{Sin}(\theta/2) \qquad (10)$$

ここでλは溶液中の光の波長となり、(9)、(10)式を(8)式に代入すると

$$KC/R(\theta) = 1/Mw\ (1+16\pi^2/(3\lambda^2)\langle S^2\rangle\ \mathrm{Sin}^2(\theta/2)+\cdots)+2A_2C+\cdots\cdots \qquad (11)$$

となる。(11)式よりMw、$\langle S^2\rangle$、及びA_2を求めるには以下の手順でおこなう。
まず、各試料の$R(\theta)$を(6)式で計算する。
(9)式で光学定数Kを計算し、縦軸に$KC/R(\theta)$を横軸に$\mathrm{Sin}^2(\theta/2)$の値をとり濃度別にプロットを行い、$\theta \rightarrow 0$の外挿点を求めると(11)式は以下のようになる。

$$\lim_{\theta \rightarrow 0} KC/R(\theta) = 1/Mw + 2A_2C \qquad (12)$$

$C \rightarrow 0$への外挿点が1/Mwで傾きが$2A_2$である。
故に切片の逆数がMwで傾きの1/2が第2ビリアル係数A_2を表している。
次に縦軸に$KC/R(\theta)$、横軸にCを取り、同測定角度での測定値をプロットし、$C \rightarrow 0$への外挿点を求める。　この場合、(11)式は以下のように表される。

$$\lim_{C \rightarrow 0} KC/R(\theta) = 1/Mw\ (1+16\pi^2/(3\lambda^2)\langle S^2\rangle\ \mathrm{Sin}^2(\theta/2) \qquad (13)$$

$\theta \rightarrow 0$の外挿点が1/Mwで傾きが$\langle S^2\rangle$で自乗平均慣性半径を表すことになる。
故に切片の逆数が重量平均分子量Mwで傾きのMw・$3\lambda^2/(16\pi^2)$が$\langle S^2\rangle$を表す。
これら求めた点を縦軸に$KC/R(\theta)$、横軸に$\mathrm{Sin}^2(\theta/2)+k\cdot C$（kは係数）を取りプロットするとZimmプロットとなる。

3．測定方法、及び結果

溶媒はトルエン、ベンゼンの高純度の市販試薬をそのまま使用した。
試料にはTOYO SODA製のTSK Standard Polystyrene　F-80重量平均分子量7.75×10^5を用い測定技術の修得を行った。

準備としてまずF-80をベンゼンに完全に溶かし異なる濃度の試料5点を調整し試料溶液(濃度0.597、1.23、1.89、2.31、2.89[mg/ml])とした。　まず初めにϕ（キャリブレーション）を求めるためにトルエンを住友電工製のFP-022(ﾎﾟｱｻｲｽﾞ 0.22μm)四フッ化エチレン樹脂製フィルターを用いて濾過し濾液でセル内壁を洗浄する作業を3回繰り返す。この操作により濾過器、及びセルを光学的に洗浄する。　最後にPureトルエンを濾過し少しの濾過液でセルを洗浄した後、必要量をセルに取り、キャリブレーション測定（測定角度90°）を行う。　同時に光軸の調整が出来ていることも確認した。

キャリブレーション測定後引き続いてベンゼン溶媒も同様の操作で濾過しバックグラウンド(溶媒の散乱強度)測定（測定角度20°～160°）を行った。　続いて低濃度の試料溶液を同様に濾過し、逐次各濃度溶液の散乱強度を測定した。　測定方法は、使用説明書に従い測定し、得られたデータを解析プログラムにて処理を行った。

(9)式で光学定数Kを予め求め、(11)式に従いポリスチレンの各濃度に対して角度を20°～160°と変化させてKC/R(θ)を求めた。各角度に対するKC/R(θ)を縦軸に、横軸にSin²(θ/2)を取り、これらの値の直線近似から角度θを0に外挿した時の切片を求めたのが図2である。測定角度θが大きくなるに伴いKC/R(θ)の値は緩やかに増加した。　また、ポリスチレンの濃度が0.597、1.23、1.89、2.31、2.89[mg/ml]と増すに従い、切片（KC/R(θ)　θ→0）の値は1.662E-6から3.817E-6と増加した。

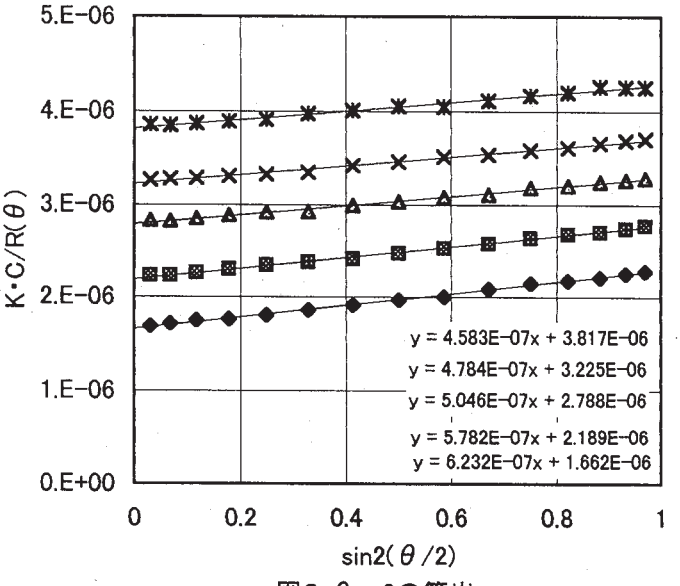

図2 θ→0の算出

重量平均分子量と第2ビリアル係数A_2は(12)式より図2で求めた(KC/R(θ)　θ→0の値を、各濃度に対してプロットする。この方法で求めたのが図3である。
この図ではC→0への外挿点が1/Mwで、傾きが$2A_2$である。故に切片の逆数が重量平均分子量Mwで傾きの1/2が第2ビリアル係数A_2を表している。
図3から各々の値を求めると重量平均分子量が9.4E5となり、第2ビリアル係数A_2に相当する値が4.65E-4という値となった。

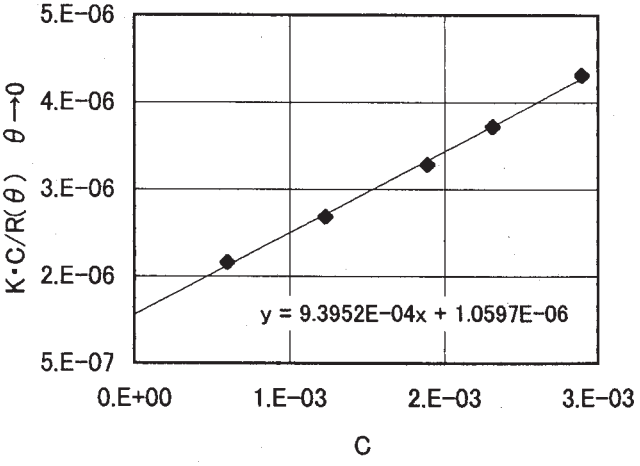

図3　K・C/R(θ)=1/Mw+2A2・C

次に縦軸にKC/R(θ)、横軸にCを取り、同測定角度での測定値をプロットしたのが図4である。　測定角度が高くなるほどKC/R(θ)の値は大きくなった。

各測定角度θに対してポリスチレン濃度C→0の外挿点を求め、プロットしたのが図5である。

このような条件では(11)式は(13)式となり、θ→0の外挿点が1/Mwで傾きが$\langle S^2 \rangle$で自乗平均慣性半径となる。

故に切片の逆数が重量平均分子量Mwで、傾きのMw・$3\lambda^2/(16\pi^2)$が$\langle S^2 \rangle$を表す。

この図の直線の傾きはポリスチレンのポリマーの自乗平均慣性半径を表し、その値は6.64E-7となった。切片が重量平均分子量で9.4E5となった。つぎに横軸にSin²(θ/2)＋k・C（kは係数）を取り、k=200

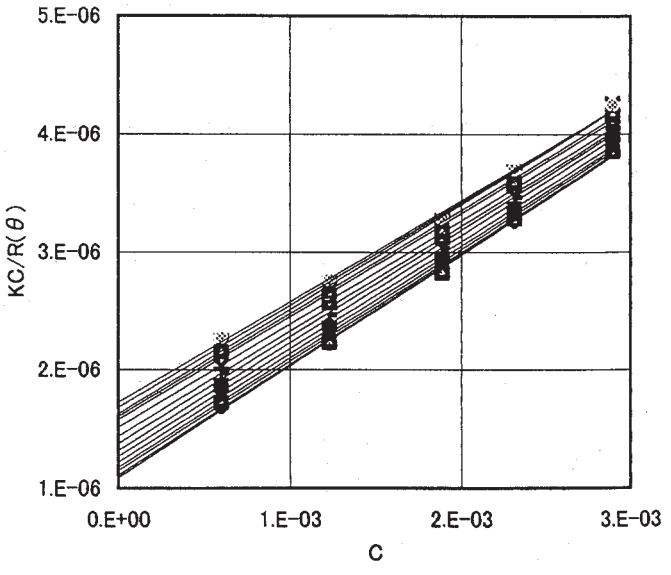

図4　C→0の算出

として図3と図5を合わせて一つの図として表したのが図6である。

図6では図3のθ=0での、各濃度に対して200倍した値であり、各測定角度θに対してポリスチレン濃度C→0の外挿点の値も合わせてプロットした。

図6の上に図2の縦軸にk・C（kは係数）をプラスし、k=200として掲載した。この図が Zimmプロットであり、図7である。この図により求められた重量平均分子量は 9.4×10^5、という値が得られました。

測定技術の修得に用いた標準ポリスチレンF-80の重量平均分子量は 7.75×10^5であることから若干高めに求まった。

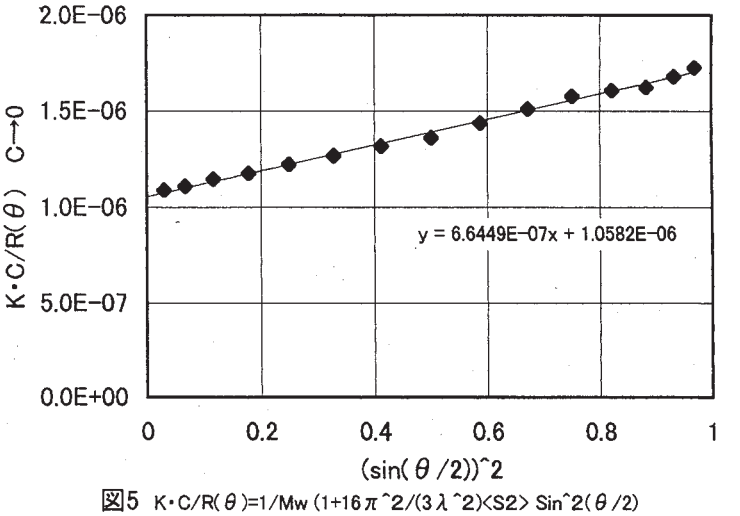

図5 K・C/R(θ)=1/Mw (1+16π^2/(3λ^2)<S2> Sin^2(θ/2)

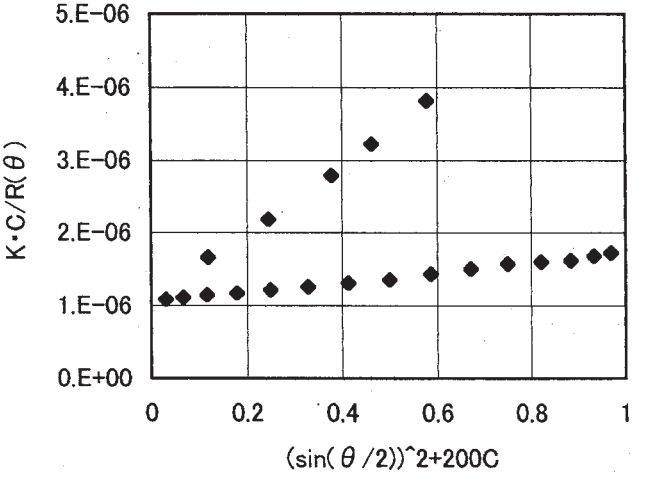

図6 θ→0とC→0の外挿

4．考察

今回は標準ポリスチレンを用いて Zimmプロットの求め方について理論を含めて研修を行ったが、F-80 の重量平均分子量は 7.75×10^5 で得られた重量平均分子量は 9.4×10^5 となり問題を残してしまった。又 SLS 測定の難問は光学系のゴミ除去である濾過であった。 標準PStではスムーズに濾過が出来たが 、新たに作成したPSt試料について試みたところ濾過が困難であった。そこで更に希釈して濾過を行ったが、低濃度のためなのか標準PSt のような良い結果が得られなかった。

分子量の高いポリマーの重量平均分子量測定には溶解に充分時間を掛けて分子分散をさせる必要があり、濾過に使用する濾過膜の選定など濾過がスムーズに行われるように思考することも重要である。

この専門研修では 10 回にわ

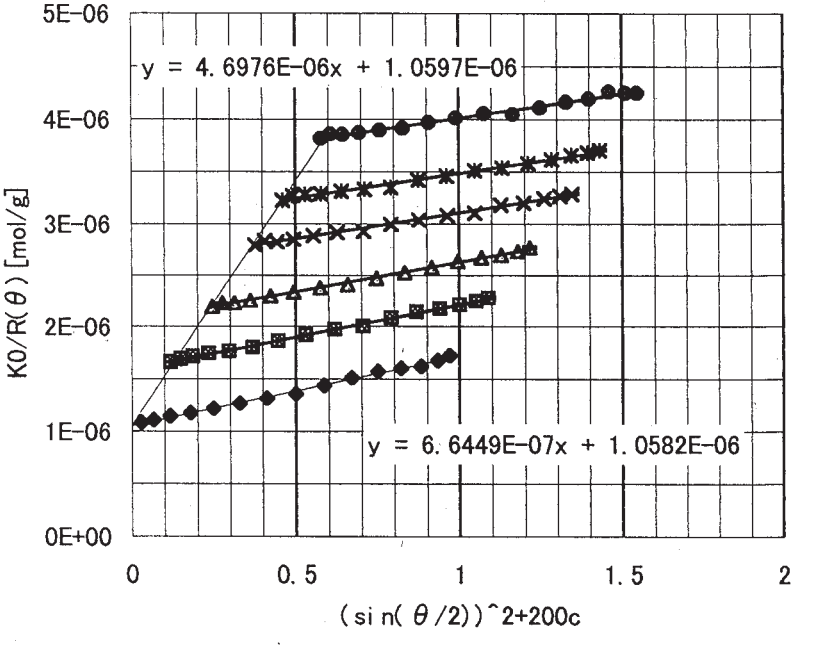

図7 Zimm Plot

たり、大塚電子 DLS7000 の静的光散乱法を用いた分子量測定技術を修得した。

5．今後の課題

今後の研修の課題として分子量測定に必要な濃度増加に対する屈折率増加分 dn/dc は精度の高い測定が必要であるので橘谷技術専門官が製作した示差屈折計を用いて測定し、標準試料を含め、他の条件で作成したポリマーの重量平均分子量の測定を試みたい。

この静的光散乱装置の測定技術の修得は高分子微粒子の粒子量や分子量測定に寄与できるものと思われる。

謝　辞

この専門研修に深い理解を頂きました方々にお礼を申し上げます。

参考文献

Champetier：「高分子化学序説（上）」、共立出版、1973

DLS-7000　取扱説明書　　大塚電子

研修日程

第 1 回目を 10 月 19 日に研修室において専門研修についての打ち合わせ会、及び静的光散乱装置の原理についての学習会を行った。

2 回目は 11 月 1 日地域共同センターで大塚電子 DLS7000 の説明書を紐解きながら操作方法について研修した。操作方法を修得する中で、散乱強度が弱い原因をメーカーに依頼した。散乱強度が上がらない原因は初期設定値がずれている事によるものと分かった。

3 回目は 14 年 1 月 10 日研修室、地域共同センター 10 時より溶媒と標準ポリスチレンを試料として測定を試みる。溶媒の濾過方法、セルの洗浄方法については橘谷専門官から技術指導を受けた。トルエン溶媒とベンゼンに溶解した標準ポリスチレンを試料として、試料の濾過方法や溶媒の角度依存性を調べたところ、90° の散乱強度を基準に 20° と 160° での散乱強度を調べたところ低角度では－7%で高角度では+7%の誤差が見られた。この誤差は光軸がずれていると思われるのでメーカーに修理を依頼した。

4 回目 2 月 7 日から 8 日　大塚電子にレーザー光源の交換と光軸関係の調整をし、角度依存性を調べたところ基準値の範囲に収まっていることを確認した。レーザー光源交換と調整後の溶媒の角度依存性を調べたところ+1.5%であった。光軸の調整に若干の不備とゴニオメーターの台の上に落ちたシリコンオイルが滲んで光学系のレンズを汚染していたために低角と高角度において高く出たものと思われる。

2 月 15 日 18 日 19 日 25 日と 4 回に渡り静的光散乱の測定研修を行った。

3 月 12 日、13 日　分子量を求めるには溶液の屈折率が必要である。　dn/dc は濃度増加に対する屈折率増加分で、この項は精度の高い測定が必要であるので橘谷技術専門官が製作した示差屈折計の使用法について指導を受けた。